SILVER HALI	DE COLOR PHOTOSENSITIVE MATERIAL
Patent Number:	JP4194845
Publication date: Inventor(s):	1992-07-14 HIRABAYASHI SHIGETO, others 03
Applicant(s):	KONICA CORP
Requested Patent:	☐ JP4194845
Application Number: Priority Number(s):	JP19900319569 19901122
IPC Classification: EC Classification:	G03C7/305; G03C1/34; G03C7/392
Equivalents:	
	Abstract

PURPOSE:To improve a desiliverizing property and to perform rapid processing by a method wherein a compound reacting on a color developing agent to discharge a bleach accelerator or a prederivative is contained in an emulsion layer and a specified compound is contained therein, in a photosensitive material having a blue, green, and red-sensitive silver halide emulsion layer and a non- photosensitive hydrophilic colloid layer.

CONSTITUTION: A compound reacting on a color developing agent to discharge a bleach accelerator or a prederivative is expressed by a formula II. In the formula II, A1 represents a coupler residual group. A residual group to produce a yellow, a magenta, or a cyan pigment and a residual group to produce a colorless product are listed as the coupler residual group. In a formula I, a pyrrolyl group and an imidazolyl group are listed as a nitrogen-contained heterocyclic group represented by R1. A methyl group and an ethyl group are listed as an alkyl group represented by R2 and R3. A phenyl group and a naphthyl group are listed as an aryl group. A pyrolizin ring and a pyperazin ring are listed as a nitrogencontained heterocyclic group prepared by combining R2 with R3.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑬日本国特許庁(JP)

(1) 特許出願公開

⑫公開特許公報(A) 平4-194845

@Int.Cl. 3

識別記号

庁内签理番号

母公開 平成 4年(1992) 7月14日

G 03 C

7/305 7/392 7915-2H 9121-2H 8910-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全18頁)

60発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

Α

②特 願 平2-319569

顧 平2(1990)11月22日

勿発 明

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

@発 長・岡 力正 陽

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

何発 明 加藤

正

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

1. 発明の名称

ハロゲン化塩カラー写真胚光材料

支持体上に、背感性ハロゲン化級乳剤層、疑惑 性ハロゲン化磁乳剂層、赤感性ハロゲン化磁乳剤 層及び少なくとも1層の非感光性類水性コロイド 着を写真構成層として有する ハロゲン 化銀 カラー 写真感光材料において、放感光性ハロゲン化銀乳 親層の少なくとも1層中に、発色理像主要の数化 体との反応により、昼白促進刑又はその前駆体を 放出する化合物を含有し、かつ放ハロゲン化投乳 荊層の少なくとも1層中に、一般式(1)で表さ れる化合物の少なくともし世を含有することを特 弦とするハロゲン化級カラー写真感光材料。

一段式〔1〕

$$R, -S-N \stackrel{R}{\longleftarrow}$$

(式中、Riは含窒素復業顕基を表し、Ri及び R ,は各々、水炭原子、アルキル苦又はアリール

益を表す。 R tと R tは共に結合して含定素従業课 を形成してもよい。)

(産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に 関し、特に股級性が良好で迅速処理が可能であり、 かつカブリが低波された撮影用ハロゲン化低カラ - 写真感光材料に関する。

(#宋技物)

一般にハロゲン化級カラー写真感光材料(以下、 単に写真感光材料ともいう)の処理工程は、基本 的には発色現像と説象の2工程からなり、脱級は 原白と定着工程又は原白定着工程からなっている。 この他に付加的な処理工程として、リンス処理、 安定抵赁要が加まられる。

近年,写:三城老牧科的幼母的迅速化が益々要求 されるようになり、世級工程を迅速化するために 処理反だけでなく、写真感光材料にも民候工 昼を早める段級性改及技術が所望されていた。従 来、最白工程の迅速化に有効な最白促進剤とじて

持期平4-194845 (2)

は、チオール類、チオン類、ジチオン類などが知られているが、これらの化合物をそのまま写真感 光材料に最加しても、配縁性が殆ど改良されない ばかりか感度低下や発色濃度の低下といった欠点 が多く、有効な技術とは言い難い。

〔本発明が解決しようとする問題点〕

上記問題に関しては、発色現象主張の酸化体との反応により、環白促進利又はその前駆体を放出する化合物により脱類性を改良する技術が特別昭61-201247号、同55-22056号、同55-29805号、同60-50533号、同61-28947号、同62-173467号、同62-247363号、同63-70854号、同63-106748号、同63-121843号、同63-121843号、同63-214752号、同63-254452号、同1-209447号、同63-214752号、同1-231049号等に記載されているが、更に詳細に検討を行った所、軟化合物を含有する字言感光符祭は、カブリが増加し思いという欠点があることが判ってきた。

(発明の目的)

(

従って本発明の目的は、脱級性が良好で迅速処

理が可能であり、かつカブリが低級された撮影用 ハロゲン化級カラー写真感光材料を提供すること にある。

[発明の構成]

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明における、発色現象主薬の酸化体と反応 して、駅白促進剤又はその前窓体を放出し得る化 合物(以下、Bleach Accelerator Releasing 化

合物=BAR化合物と称す)は、次の一般式(BAR) で 示されるものが好ましい。

一般式 [BAR]

A.-(TIME,) (A,-(TIME,),) BA

式中、Aiは現象主業の競化体の反応により

AB COLONITY A TO A STATE OF SMITH

を放出する甚を表し、A.は現象主要の数化体との反応により(ffine.))。BA を放出する基を表し、Tine.及びTine.はタイミング基を表し、BAは原合促進剤又はその前駆体を表し、2 は 0 . 1 又は 2 を表し、m及びnは 0 又は 1 を安す。

一般式 (BAR) において、A iは詳しくはカブラー表基または最元利表基を表す。

A:で表されるカプラー技器としては、イエロー、マゼンク又はシアン色素を生成する技器と、 変質的に無色の生成物を生成する技器がある。

イエローカプラー改善として代表的なものは、 米曜特許2.298.443号、同2.407.210号、同2.875. 057号、周3.048.194号、周3.265.506号、周3.447.
928号及びファルブクブラー・アイネ・リテラト
ウルヴェルジァヒト・アグファ・ミックイルング
(パンド目) [Farbkuppler eine Literaturuvers)
echt Agfa Hitteilong (Band目)] .112~126頁
(1961年)などに記載されている。これらのうちア
シルアセトアニリド類、例えば、ペンゾイルアセ
トアニリドやピパロイルアセトアニリド重が好ま

マゼンタカプラー映画として代表的なものは、 米国特許2.369,489号、同2.343.703号、同2.311. 182号、同2.600.788号、同2.908.573号、同3.062. 653号、同3.152.985号、同3.519.429号、同3.725. 067号、同4.540.654号、特別昭59-162548号、及 び前記のAgla Mittellung (Band &).126~156耳 (1961年)などに記載されている。これらのうちピ ラゾロンあるいはピラゾロアゾール(例えば、ピ ラゾロンあるいはピラゾロアゾール(例えば、ピ ラゾロイミダゾール、ピラゾロトリアゾールなど) 類が好ましい。

シアンカブラー装蓋として代表的なものは、米

特開平4-194845(3)

国特年2.367.531号、同2.423.730号、同2.474.29 3号、同2.772.162号、同2.395.826号、同3.002.8 36号、同3.034.892号、同3.041.236号、同4.666. 999号及び前記のAs(a Mitteilung (Band II),156 ~175貝(1961年)などに記載されている。

これらのうちフェノール類あるいはナフトール 類が好ましい。

実質的な無色の生成物を形成するカブラー残器として代表的なものは、例えば英国特許 861.138 号、米国特許 3.632.345号、同3.928.041号、同3.958.993号及び同3.961.959号などに記載されている。

これらのうち、環式カルボニル化合物が好まし

R, COCHCONER,



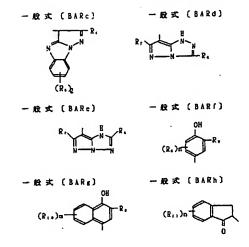
上記一般式 (BARc) において、R。は一般式 (BARb) のR。と同様であり、R。はアシルアミノ茲、スルホンアミド茲、アルコキシ茲、ハロゲン原子

上記一般式 (BARd) 及び (BARe) において、R。 はアルキル基、アリール革を安す。 R,はアルキ ル茁、アリール基、アシルアミノ芸、アリールア ミノ革、アルコキシ基、アリールウレイド基、ア ルキルウレイド基を表す。

上記一段式(BAPI) において、Roはハロゲン原子、アルキル苗、アルコキシ苗、アシルアミノ苗、スルホンアミド甚を支し、Roはアシルアミノ苗、カルバモイル苗、アリールクレイド苗を安す。

上記一般式 (BARE)において、R。は一般式 (BARI) と同義であり、Rioはアミノ蓋、炭酸アミド基、 スルホンアミド蓋、ヒドロキシル蓋を表す。

上記一般式(BARb)において、Rinはニトロ基、アシルアミノ基、コハク酸イミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基を変す。



上記一般式(BARa)において、 R。はアルキル 基、アリール基、アリールアミノ基を設し、 R。 はアリール基、アルキル基を表す。

上記一般式 [BARb] において、Raはアルキル
盃、アリール基を変し、Raはアルキル基。アシ
ルアミノ基、アリールアミノ基、アリールウレイ
ド盃、アルキルウレイド基を表す。

又、上記一般式中、(BARc)における eti 0 ないし 3、(BARc)及び(BARb)における nti 0 ないし 2、(BARc)における mti 0 ないし 1 の整数を変し、4、nが 2 以上のとき答 R。、R。、R。及びR、は各々、同一でも異なっていてもよい。

上記各基は、健良芸を有するものを含み、肝生しい健良芸としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホンブミド芸、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキル基、アルコキシ基、カルボニルオキシ基、アシルアミノ基、アリール芸等の他、いわゆるビス型のブラー、ボリマーカブラーを構成するカブラー部分を全むもの等が挙げられる。

上記各一般式における R 1~ R 1.の是する 製油性は目的に応じて任意に選ぶことができる。 養木の西像形成カブラーの場合、 R 1~ R 1。の炭素原子数の砂和10~60が好ましく、更に好ましくは15~30である。 又、 発色色素 4、 感光材料中において選戻に移動することができるようにする場合には、 数 R 1~ R 1.0の炭素原子数の蛇和は15以下が

好ましい。

A:が還元利表話を表すとき、数還元利表話は、 好ましくは "The Theory of the Photographic Process Fourth edition" マクミラン社刊1977年 の298頁~324頁に記載されているKendall 別又は Pelz四に従う最元列母板を有する化合物を表し、 例えばハイドロキノン、カテコール、ピロガロー ル、改食干酸、アミノフェノール、スルホンアミ ドフェノール、P-フェニレンジアミン、0-フェニ レンジアミン、アスコルピン酸、5-アミノピラゾロン、ヒドラジンなどの誘導体鉄路を挙げることができる。

A」は好ましくはカブラー技器またはヒドラジン選挙体技器であり、好ましくはカブラー技器である。更に一般式 (BAR) において、TIME, 及びTIME,で表されるタイミダ器は、カップリング活性の調整、放出速度の調整、拡散性の調整等の目的で使用される。

代表的なケイミング基としては、以下の公知の ケイミング基が挙げられる。

ここにタイミング基がTINE,を要すときにはA. に結合する部位を表し、TINE,を要すときは(*)は A.に結合する部位を表し、

(*)(*)はーS-R.-R.もしくはO-(C)_n-R.-S-R. BAが 結合する部位を表す。

(1) 共役系に沿った電子移動反応を利用して例 發反応を起こさせる蓋。例えば特別昭56·114.946 号、両57·154.234号、両57·188.035号、両58·98.

728号、同58-160.954号、同58-162.949号、同58-209.736号、同58-209.737号、同58-209.738号、 同58-209.739号、同58-209.740号、同62-86.361 号及び同62-87.958号に記載のある差。

これらのうち下記一般式(BARI)及び(BARI) で表される蓋が好ましい。

一般式 (BARi)

$$(*)-Y-(-) = \bigcap_{R}^{R} \bigcap_{i=1}^{R} (*)(*)$$

式中、Bはペンゼン環又はナフタレン環を完成するのに必要な原子群を表し、Yは一〇一。

ーSー又はーNーを表し、R.,,R.,及びR.,は 水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

上記一C一並はY,に対しオルト位又はパラ位に

足典されている。

一般式 (BARj)

式中、 Y 、 R 1:1、 R 1:1は各々前記一般式 (BARi) と同義であり、 R 1:1は水素原子、 アルキル基、 アリール基、 アシル基、 スルホン 蕗、 アルコキシカルボニル 甚又は 復来環 残 蓋を 表し、 R 1:1は 水 東原子、 アルキル 苺、 アリール 苺、 変異 痰 養 苺、 アルコキシ あんボ キン 苺、 アルコキシ カルボニル 苺、 カルバモ イル 苺 又は シアノ 苺 を 表 す。
(2) 分子 内 末 核 量 換 反応 を 利用 して 間 裂 反応 を

(2) 分子内求核難換反応を利用して関数反応を 起こさせる話。

例えば、米国特許4.248.962号及び特別昭57-56. 837号に記載のある基。これらのうち、下記一段 式 (BARk)、(BARG) 及び (BARm)で表される基が 好ましい。

一般式(BARk)

一姓式 (BARm)

ま中、Z,は(*)-0-(*)-0-CD-(*)-0-CON-(*)-S-.

(*)-N-SO,-、(*)-N-CO-、(*)-O-NSO,-、(*)-N-、 R,, R,, R,, SO,R,, (*)-N-、(*)-OCOO-、(*)-OCO-S-又は(*)-O-N-CO-COR・、 R,,

Z. は (*)-0-. (*)-0-CH,-, (*)-0-CO-. (*)-S-. (*)-N- 又 は (*)-N- を ます。

SO,R., COR.,

(*)-000-N-. (*)-5-. (*)-N-. (*)-000-5-.

(*)—OCH:—O. 又は(*)—OCH:—S—. を表し、R.1. R.1. 及びR.1.は一段式 (BARk) 、(BARk) 及び (BARk) で述べたと同様のものを表す。

一般夫(BAR)において、A。で設される甚は罪しくは A→← TENE→2 より開発した扱力プラーとなる孫又は A→←TENE→2 よれ開発した後還元期改革となる茲である。カブラーとなる茲としては、例えばフェノール型カブラーの場合では水酸 医の水素原子を除いた酸素原子で A→←TENE→2 と結合しているものであり、そこから放出されることによって初めて現像主義 整化体とカップリング 可能なフェノール型カブラーとなる。そのカップリング位には(TENE→2BA を有する。

選定列技施となる施としては、好ましくは一般 式(BAPo)で表されるものである。

一段式 (BARo)

 $P \leftarrow V = V \rightarrow_{\Gamma} Q - R$ A $\leftarrow TENET \rightarrow_{\Omega}$ には P で給合しており、 P 及 U Q 例えば、米国特許4.146.396号、特別昭60·249. 148号及び同60·249.149号に記載のある基。

これらのうち、下記一般式(BARn)で表される 基が行ましい。

一般式 [BARn]

$$(*) - (z_1 - \frac{1}{c} - \frac{1}{p}(*)(*)$$

$$R_{14}$$

大中、Z, 12 (*)-0-, (*)-000-0-, (*)-N-, i SO₂R,

はそれぞれ独立に酸素原子または屋換もしくは無屋換のイミノ底を表し、n 国のV及びWの少なくとも 1 届は(TEMEr) BA を無面換として育するノチン底を表し、それ以外のVおよびWは屋換もしくは無屋換のメチン区又は空素原子を表し、r は1~3の整数を表し、R は水素原子又はアルカリによって微去されうる高を表す。(V = W)r は肝ましくはベンゼン環を安す。

A、は行ましくは選定刑残器となる役食子数跡 事体技器である。

一般文 (BAR) において、BA で変わされる原白 促進剤又はその前級体は作しくは全知の原白促進 剤養器が挙げられる。例えば特別昭 49・42349号、 同53・94927号、同53・95630号、同53・141623号、 同55・26506号、神全昭 45・8506号、同49・26586号、 同53・9854号、米田特件 3.893.858号、同4・552.83 4号、英国特許 1.138.842号に記載の原白促進剤芸 番が挙げられる。

BAHI 更に好ましくは下記一般式 [BA-1] 及び (BA-2) で扱わされる。

(BA - 1)- $S - R_{10} - R_{21}$

(BA - 2)

 $-Z_1-R_{1,2}(S-R_{2,2})$ $(S-S-R_{2,2})$ \oplus $R_{2,3}$ 求中、

 インダゾリジン、ピラン、チオピラン、オキサゾリン、スルホラン、ピロリジン、ピラブリン、ピラブリン、ピラブリン、ピラブリン、ピラブリン、ピラブリン、ピラブリン、ピラブリン、ピラン、ロックの選を表し、好ましくは『世典基定数で 0.5以下、さらに好ましくは食の値となる最後誰である。

ェ 産 換 基 定 数 と は " サブスティテュエント・コンスタント・フォア・コリレーション・アナリシス・イン・ケミストリー・アンド・バイオロジー (Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology)"、 C.ハンシュ(C. Hansch) 及 び A.レオ(A. Leo) 客、ジョン・ワィリー (John Wiley) 1979年に記 敏の方法により、X1について計算される値である。

aは①から2の整数を表し、bは①又はlを表 'す。

R:i R:i R:i R:i 及び R:iは野ましくはアルキレン基であり、R:iは野ましくはカルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、アミノ基である。



B A R - 1

B A R - 2

B A R - 3

B A R - 4

B A R - 5

B A R - 6

BAR - 7

特別平4-194845(7)

B A R - 18

B A R -19

(

(

BAR-20 OH NHCOCHO

C,H, SCH,CRCOOH
CR,

BAR-21

BAR-22

OH CONNI(CH,),O-C,H,,(t)

SCH,CH,COOH

OR CONHICH; CH; COOH

CH; SCH; CH; N(C; H;);

NO:

B A R - 28

OH CONH(CH,),0 - C,H,,(1)

OCH,CH,SSCH,CH,OH

B A R - 30

C, H, (t)

OCRCONB

SCH, CR, CR, CCOOH

B A R - 23

OH, CONH—
OC., H1,
SCH, CH, COOR

BAR-24

OR

CONRC, RASS

SCR.CR.SO.H

DH CONH CONH CONH CCH 2 S CH 2 COOR

BAR-26

OB CONH

CONH

CH, NCOSCH, CH, COOH

C, H, (i)

B A R - 31

C, H, , (L)

OH NHICONH

CN

C, H, , (L)

OCRCONH

C, H, SCH , CH , COOH

B A R - 32

(t)C,H,, - OCHCONH OCOCH,CH,SH

B A R - 34

(ι)C, Η, . OH NECONH SCH, (C, Π,);

特開手4-194845(9)

B A R - 36

B A R - 37

B A R - 40

B A R -41

BAR-42

B A R - 43

本発明において用いられるBAR化合物は例えば 特別昭 61-201247号、何 SS-22056号、 同 55-29805 号、网 50·50533号、 网 61-28947号、 网 62·173467 今、 向 62-247363号、 网 63-70854号。 阿 63-106748 号、同 63·121843号、 同 63·121844号、 同 63·12184 59、周63-214752号、周63-254452号、周64-2115 99、特局平1-2016579、同1-207747号、月1-209 447号、同1-214847号、同1-231049号に記載の方 法により合成することができる.

本売明において用いられるBAR化合物の感光材 料への低加量は、感光材料 1 m*当り 1 × 10"'モル ~ 1 × 10-1モルが好ましく、特に 1 × 10-4モル~ 5×10-1モルが好ましい。

本売明において用いられるBAR化合物は感光符 料のすべての層に仮加することができ、2階以上 の層に用いてもよい。更には怒光性乳剤層に抵加 することが好ましい。

次に、一般式(1)で示される化合物について 又明する。

一般式(!)において、Riで表される合業業

従業環惑としては、例えばピロリル基、イミダゾ リル芸、ピラブリル芸、トリアゾリル芸、テトラ ゾリル基、インドリル苗、イソインドリル基、ベ ンズイミダゾリル芸、ペンズチアゾリル苗、ペン ズオキサゾリル荘、ベンズセレナゾリル茲、キノ りん革、フタラジニル茶、キノキサリニル茶、キ ナゾリニル基等が芋げられ、RI及びRIで裏され るアルキル甚としては、メチル基、エチル基、ブ ロビル花、ブナル花、シクロヘキシル蓝等が挙げ られ、アリール茁としては、フェニル苔、ナフチ ル茜等が芋げられ、R.とR,が箱合して形皮する 合宜素複素調整としては、ピロリジン環、ピペラ ジン環、ピペリジン環、モルホリン環、チオモル ポリン環等が挙げられ、これらの甚及び既は更に **産換基を有していてもよい。**

以下に、一般式(1)で示される化合物の代表 的具体例を示すが、本発明はこれらに限定される ものではない。

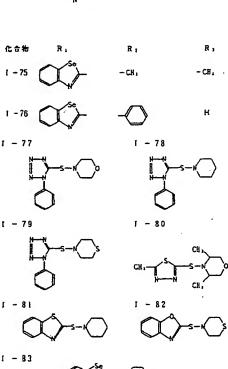
特開平4-194845 (10)

化合物	R,	R.	R,
1 - 27	CH ,	- CH ₂ -	н
r - 28	CH, N	-(H)	н
1 - 29		н	н
1 - 30		- C , H ,	н
1 -31		- (H)	н
1 - 32	CH.	-c,K,(i)	
1 - 33	CH.	- CH ₂ -	н
1 - 34	CH.	-сн,	- CH.
化合物	R ,	R z	R,
1 - 42		-C,B,(t)	н
1 -43		- C _B H _s	- C ₁ R ₃
1 -44		- CH 2-	н
1 - 45		- C. H.	н
1 - 46	\Diamond	- CH :-	н
1 - 47	\bigcirc	н .	н
1 - 48	\bigcirc	- C ₂ H ₃	н
l - 49	∞	− C₂Rs	н
	.,	4.1	

Ą

					特開手	4-194845 (1	11)
化合物	R,	R .	R,	化合物 R.	R z	R ,	
1 - 27	CH,	- CH *-	н	1 - 35 CH,	н	н	
r - 28	CH, N	-(H)	н	t - 36 CH,	- C ₂ H ₅	, н	
1 - 29		н	н	CH,	-()	н	
1 - 30		- C 2 H 3	н	1 – 38	-c,H,(i)	н	
1 -31		- (H)	н				
1 - 32	CB.	-C,H,(i)	H	1 - 39	н	н	
1 - 33	CH, K	- CR ₂ -	н	1 -40	- C _z H _z	− C s H s	
1 - 34	CH , CH	- СН,	– CH.	1 -41	\leftarrow	н	
化合物	R ,	R :	R,	化合物 R.	R z	R.	
1 -42	CR,	-C.B.(1)	н	1-51	н	н	
I -43	ai, 💸	- C ₂ H ₃	- C ₁ H ₅	1 -52	- C,H,(i)	н	
1 -44	CII,	- CH 2-	н	1 -53	н	н	
1 -45		~ C.f.	н	1 -54 E	- C+Hs	н	
1 - 46	\bigcirc	- C8 ⁵ -	Н	1 -55 H	- C.H.(1)		
1 - 47	0	н .	н .	1 - 56	-	н	
1 - 48	U ~	— С.Я. — С.Я.	н	1 - 57	-C,H,(1)	н	
1 - 50		- ()	. н	1 -58 B	—(н)	н	
				H			

化合物	R,	R ₁	R,	化合物 R,	R;	R,
1 -59		н	Н	I -67	- CH ⁵	н
1 -60	$\Diamond \Diamond$	-C.H.(1)	Н	1 -68	-√н>	н
1 - 61	$\Diamond \Diamond$	- CK 3-	н	1 -69	-	н
1 -62	$\bigcirc \bigcirc$	-(H)	н .	1 -70 Se	н	Ħ
1 -63	\bigcirc	-	н	1 -71 Se	- C, H,	н
1 -64		-CzHs	- C = H s	I -72	-C.H.(t)	н
1 -65 (\Longrightarrow	н	Н	1 -73	- CH _c -	н
1 -66	\Rightarrow	-C,H,(i)	н	1 -74 Se	-(H)	н



これらの本発明の化合物は市販のものもあるが、 ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー Journal of Organic Chemistry) 14. 921 (1949)、 アナーレン・ディ・ヘミー(Annaten der Chemie) 391,57 (1912)、同400,2 (1913) 等に記載の万 法により容易に合成することができる。

本発明において、前記化合物はカブリ抑制系として使用することができ、感光材料のハロゲン化銀乳利用及び隣接する親水性コロイド層(中間層、フィルター層、ハレーション紡止層、保護層、下盤り層等)の少なくとも1層に含有される。特に許ましい層としてはハロゲン化銀乳利層である。

本発明の化合物の低加量は、感光材料や化合物の循類などにより一様ではないが、一般式(1)で表される化合物は、ハロゲン化銀1 モル当たり0.01~1.000mg の範囲で用いるのが好ましく、より好ましくは0.05~500mg である。

親水性コロイド層に対する添加量は重布 1 m 当 たり 0・1~2・000 m gの 範囲で用いるのが 好ましく、より好ましくは 10~1・000 m g である。

特間平4-194845 (13)

これらの化合物は水又は現水性有限器は (例えばメタノール、ジメチルホルムアミド等) に溶解して所要の味成用に低加される。 その低加時期はハロゲン化銀乳剤の場合、化学熟成中、 化学熟成 終了後、及び/又は乳剤魚布並後に低加されるが、より許ましいのはハロゲン化銀乳剤の化学熟成終 丁呼である。

本発明の感光材料は、次の様な様々のタイプの感光材料に適用できる。

例えば、汎用黒白用、 X 線記数用、 製垣用、 カラーボジ用、 カラーネガ用、 カラーベーバー用、 反応カラー用、 直接 地ジ用、 熱見 像用 などの 悠光 材料、 あるいは 表面潜像型 ハロゲン 化銀 粒子 と 内部 カブリ 夜を有する ハロゲン 化銀 粒子 と を 用いいた 米 国特許 2.996.382号、 同 3.178.282号に 足 載 の 方法による 恋光材料に 用いることができるが、 特に 多 用 蝶 成の カラー 怒 光 サ へ の 真用 が 利 で ある。

本発明に用いられるハロゲン化級乳剤は、ハロゲン化級として臭化級、 妖具化級、 妖塩化級、 城 臭化級及び塩化級等の通常のハロゲン化級乳剤に 使用される任意のものを用いることができる。 ハロゲン化最乳剤に用いられるハロゲン化 試粒

子は、粒子内において均一なハロゲン化無組成分 おを有するものでも、粒子の内部と表面層とでハ ロゲン化低組皮が異なるコア/シェル粒子であっ てもよい。

ハロゲン化銀粒子は、 啓象が主として表面に形成されるような粒子であってもよく、 又、 主として粒子内部に形成されるような粒子でもよい。

ハロゲン化級乳剤は、いかなる セテサイズ分布を持つものを用いても振わない。 セテサイズ分布の広い乳剤(多分散乳剤と称する)を用いてもよいし、 セテサイズ分布の狭い乳剤(単分散乳剤と称する。)を単独又は散種類混合してもよい。又、多分散乳剤と単分散乳剤を混合して用いてもよい。ハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した 2 種以上

のハロゲン化級乳剤を配合して用いてもよい。

数乳剤は常法により化学増感することができ、 又、増感色素を用いて所図の被長域に光学的に増 感できる。

ハロゲン化歴判制には、カブリ防止剤、安定制 等を加えることができる。 該乳剤のバインダーと しては、ゼラチンを用いるのが有利である。

乳解層、その他の現本性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不解性又は監密性 台皮ポリマーの分散物(ラテァクス)を含有させることができる。

カラー感光材料の乳料層には、カブラーが用いられる。更に色種正の効果を有している競会カブラー及び現象主要の酸化体とのカップリングによって、現象足遇利、課白促進剤、現象剤、ハロゲン化級管剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増悪剤、分光増悪剤及び疲悪剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

イエロー色素形成カプラーとしては、公知のアンルアセトアニリド系カプラーを肝ましく用いることができる。これらのうち、ペンソイルアセトアニリド系及びピパロイルアセトアニリド系化合、物は有利である。

マゼンタ色素形成カブラーとしては、5-ピラゾロン系カブラー、ピラゾロアゾール系カブラー、 ピラゾロベンツイミダゾール系カブラー、 開鎖ア シルアセトニトリル系カブラー、インダゾロン系 カブラー等を用いることができる。

シアン色素形成カプラーとしては、フェノール 又はナフトール系カプラーが一般的に用いられる。 感光材料には、フィルター階、ハレーション助 止層、イラジエーション助止層等の補助層を設け ることができる。

これらの層中及び/又は乳剤層中には現象処理中に感光材料から変出するか、 もしくは 類白される 免料が含有されてもよい。

歴光材料には、マット剤、精剤、函像安定剤、 ホルマリンスカベンジャー、 無外級吸収剤、 変光 地白剤、非面低性剤、現象促進剤、現象遅延剤や 想白促進剤を低血できる。

支持体としては、ポリエチレン等をラミネート した低、ポリエチレンテレフタレートフィルム、 パライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることが

特開平4-194845 (14)

てきる.

本発明の感光材料を現象が建するには、公知の方法が用いられる。 処理風度は18でから50での間で用いられ、目的に応じて、 風白写真処理、 リス型現象処理あるいは色素像を形成すべきカラー写真処理のいずれも適用できる。

(突萬例)

以下に本見明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の起様はこれらに限定されない。

(女料の作業)

下引加工したセルロースアセテート支持体上に、 下記組成からなる重層構成の多層カラー感光材料 飲料No.1~NO.34を作成した。

 数)は、第3層、第4層、第6層、第7層、第9層、第10層の各ハロゲン化級乳剤の製鉄時に、数-1に記載の量を添加した。

なお、各感色性乳剤層に含まれる乳剤はチオ放 酸ナトリウム及び塩化金酸により最適に増感を施 した。

IJ	F	*
----	---	---

<i>7</i> 8 1	± 4 = x ~ 1	
第1層(HC)	系色コロイド袋	0.20
(ハレーション	ゼラチン	1.5
* 放止層)	集外 集级収剂 U V → 1	0.1
	禁外級改収 幫 U V → 2	0.2
	ジオクチルフタレート (DOPと略す)	0.03
第2層(IL-1)	ゼラナン	2.0
(中間層)	污染防止剂(AS−1)	0-1
	DOP	0-1
第3層(R-1)	庆真化集Agl 7.5mog% 平均效径 0.40#m	1.2
(第1赤岳	ゼラチン	1.1
乳剂用)	増感色素Ⅰ	8×10-,
	增添色来 1	1×10
	カプラー(ロー2)	0.085
	カプラー(CC-1)	0.005
	D (R 化合物 (D-1)	0.0015
	DIR化合物 (D-2)	0.002
	DOP	0.6
第4届(R-2)	沃臭化果 Asl 6.5mol% 平均程径0.65pe	1.3
(第2赤斑	ゼラチン・・	1.1
乳料用)	地 感色素 [3×10-
	増感色素 E	1×10-,
	BAR化合物(表-1に記載)	0.005
	n ₹ ラ - (C - 1)	0.027
	カプラー (CC-1)	0.0015
	D1R化合物 (D-2)	0.001
	DOP	0.2

推	主な観収物	民州東
第5月(IL-2)	ゼラチン	0.8
(中間度)	AS-1	0.03
	DOP	0.1
家6月(G-1)	沃莫化集 Ag1 7.5mo€% 平均程径 0.40mm	i.3
(#14E		1.2
乳料權)	地感色素量	2.5×10-1
	地感色果 で	1.2×10**
	カプラー (M-1)	0.09
	カプラー (CM-1)	0.004
l	DIR(L含物 (D-1)	0.001
	; DIR化合物 (D-3)	0.003
1	トリクレジルホスフェート	0.5
	(以下てCPと略す)	
第7月(C-2)	沃臭化器 Agl 6.5mot% 平均证益 0.65zm	1.4
(第2章感	ピラチン	0.8
乳剤湯)	增感色素和	1.5×10.4
	塩を下茶 (A	1.0×10**
	カプラー(MーI)	0.03
	カプラ- (CM-1)	0.002
	BAR化合物(表-1に記収)	0.005
1	DIR化合物 (D-3)	0.001
	тср	0.3
新名用(YC	ゼラチン	0.6
(4 = 0 -	発売コロイド級	0.08
フィルテー推り	AS-I	0.1
	DOP	0.3



源	主 な 们 成 物	使用量
第3用(B-1)	庆兵化曲 Agi 7.5mot% 平均位径 0.40ma	0.5
(第1音感	ゼラテン .	1.1
乳剂用)	地感色素 V	1.3×10~
	カプラー (Y一I)	0.29
	DIR化产物 (D-3)	0.003
	тсг	0.2
第10層(B-2)	庆兵化湖 Agi 6.5math: 平均位径 0.65mm	0.5
(第2年底	ゼラチン	1.2
乳剂療)	埼玉色束マ	1×10
	カプラー (Y―1)	0.03
	BIR化合物(D — 3)	0.003
	BAR化合物(表-1に記載)	0.003
	TCP	0.1
茶川層(Pro-1)	ゼラチン	0.55
(第1条復居)	架外線吸収料UV− J	0.1
	架外級吸収列UV-2	0.2
	DOP	0.03
	灰臭化级 Agil mod% 平均较级 0.07mm	0.5
第12届(Pro-2)	ゼラチン	0.5
(第2条连带)	ポリメチルメタクリレート粒子	0.2
	(双色1.54m)	
	硬度 料	0.4

U V - 1

U V - 2 $\begin{array}{c}
CH_1 & \downarrow & 0 \\
CH_2 & \downarrow & CH - CH - CH - CN \\
CONNC_1, H_2, & CONNC_1, H_2, & CONNC_2, H_3, & CONNC_2, H_3, & CN \\
\end{array}$

C - 2

OH

CONB(CH,),0 - C,B,,(t)

Y - 1

CH,0 - COCHCONH - COCC., 1H, 1, 1 CH, 1 C

增感色素[

增感色素 5

增感色素匠

增感色素N

堪 医 色 素 Y

硬膜剂

S - 1

以下、上記組成の各層を上記した BC. IL-!. R-1. R-2. IL-2. G-1. G-2. TC. B-1. B-2. Pro-1. Pro-2の略号をもって示すものとする。

各層には、上記の皮分の他に界面活性剤を整布 助剤として設加した。

その後、常法に従い、ウェッジ算光し、下記現 象処理を行った。

処理工程 (38℃)

杂色现	像	3	Я	15	Ħ
麒	Ė	委	1	2	₩

定 者 6 分 3 0 秒 木 院 3 分 15 秒 安 定 化 1 分 3 0 秒 乾 鏡 . 各処理工程において使用した処理液組成を下記

き鬼埋工ಟにおいて使用した処理液組成を下記に示す。

是色現像液

(

4-アミノ-3-メナル-N-エチル-N-β-

t	+		+	•	*	+	N	7	=	y	×	•	¥	酰	塩		4 - 75 6
ä	*	-	6		+	ŀ	IJ	7	4								4.25
t	F	0	+	'n	N	7	ξ	×	17	2 5	€ 6	2 1	E				2.0 g
無	*	炭	酸	ħ	y	ゥ	4										37.58
跃	ſŁ	カ	IJ	7	4												1.9=8
Ą	化	ħ	ij	9	4												1 - 3 c
=	۲	ij	0	Ξ	許	鮻	٠ 3	ナ	۲	y	7	4	Ħ	(1	木	塩)2.5€
*	凝	Æ	ħ	y	7	4											1.0e
*	ŧ	ba	Ł	τ	ŀ	ے ۵	†	3	•	(рЕ	i –	1	0.0	02)		

蛋白液 (処方人)

エチレンジアミン四酢酸鉄 (II) アンモニウム塩 100.0g エチレンジアミン四酢量 2

アンモニウム塩	10.0
臭化アンモニウム	150.04
水酢酸	10.0

水を加えて1 gとし、アンモニア水を用いて pH6.0に調整する。

原白液 (処方日)

1.3-ジアミノブロバン四酢酸鉄(四)

																	-			
	7	~	ŧ	=	7	4	塩											8 1	0.0) g
	1.	. 3	ر. ب	7	ŧ	,	7	0	۶,	>	四	循	22							
	2	7	'n	ŧ	=	7	4	塩											4 . 0) E
	횼	ſĿ	7	>	ŧ	=	7	4									ı	28	3 . 0	æ
	44	鵔	7	>	ŧ	=	7	_									ı	18	3 . 0	g
	水	Ħ	数															6 9	. 0	E
	7	×	₹	=	9	4	*	(25	%)							30	m £	
	水	ŧ	bo	ż	τ	1	ے ہ	L	٠.	7	,	•	: -	7	水	٤	用	۴,	τ	рĦ
4.	5 13		4 5	1	۲ ۽	٠.														

定着被

+	*	荻	肢	7	×	₹	=	ø	4		175.0g
無	木	亜	Æ	趀	7	,	ŧ	=	2	4	8 6.

特開平4-194845 (17)

ノク亜致酸ナトリウム

2.32

木を加えて12とし、酢酸を用いてpHG.Oに調整 する.

安定化液

ホルマリン (37% 水熔波)

1.5 m 4

コニグァクス(コニカ株式会社製)

上記苑色英像藏 7.540

アンモニウム

27.5m¢ 100.0mc

60.0e

水を加えて全量を18とし、炭酸カリウム又は 氷酢酸にてpH 7.0に興整する。

チオ硫酸アンモニウム(70% 容液)

亜森取アンモニウム(40% 辞蔵)

エチリンジアミン四酢酸アンモニウム塩 3.0g

水を加えて1gとする。

安定化度 … 南記に向じ

次に同じ試料し~34について常忠に従いヴェッ ジ舞光し、下記見像処理を行った。

試料】については、ウェッジ銭光した後、原白 せずに発色現象~定着~水洗~安定~応燥という 現像処理を行った。

処理工程(38℃)

発色現像

3 分 15秒

漂白定着

表1.足數

3 9 158

1 分 30 秒

各処理工程において使用した処理被組成を下記

発色現象液 … 耐記に同じ

禁日定着被

エチレンジアミン四酢 雌 鉄(皿)

この試料の最大協定部の技存品量を蛍光X線を 用いて測定し、これを設存以及100%として、各 試料の最大濃度部の相対的な銀茂存率を求めた。 次に、作成した各試料を2分割し、一部は50℃

相対虚反80%の条件下で7日間保存し(条件D)、 他方の一部は冷蔵庫(5℃)で7日間保存した後 (条件で)、常位に従いウェッジ四光し、下記の 処理工程で現象処理を行った。

幼珠工程(38℃)

3 分 15 秒 6 分 30 秒 3 9 158 6 分 30 秒 3 分 15 秒 1 2 308

各処理工程において、使用した処理液は前記と 同様である(但し、原白液は処方Aを使用)。

得られた試料の最小後度部の光学後度をコニカ (株) 製光学達度計PDA-85を用いて固定し、赤色 、光を用いて、カブリ波度を求めた。

これらの結果をまとのて扱りに示す。

· · ·	一数式[]	1の住会物	<u> B A</u>	R 🚣	<u> </u>	曳	产业	(%)	_		
X料No.	Ge A. Hart	- 英田雅	i		- W1604/ - 11	A)东西和				カブリ漢気	
1(生 数)	化含物No.	(ag syage)	第4万(8-2)	# / M (6 - 2)) - 95 (U/O) (B = 2.	78 . 16	2010 : 40 : 59 : 13				
2(12 12)		! _	BAR-30	BAR - 13	BAR-8	14 3	10 2			0.20	
(注 权)	1 - 70	30	D A K - 30	D V K - 13	. DAK-0	60 10	42 6	. 8		3.3	
(本発明)	1 -70	30			1). [C	
			BAR-30	BAR-13	' BAR-3		9 1	7 ,	0 ! 0.08 10		
《本是明》	1 - 81	30	BAR-30	BAR-I3	BAR-S	10 1	8 1 1	: b ;	0 10.07 :0.		
(本尧明)	1 - 3	30	BAR-22	BAR-11	BAR-2	10 2	9 0	5 '		1.1	
(本発明)	1 - 10	30	BAR-23	BAR-11.	BAR-2	9 1	9 0	; 6	0 i 0.07 ! 0.		
(本発明)	1 -15	30	BAR-23	8 A R - 11	BAR-2	10 2	9 1	9 9	0 : 0.06 : 0.		
(本発明)	1 - 30	30	BAR-23	B A R - 11	BAR-2	11 3	9 0	7	0 :0.09 :0.	. [
(本発鴨)	1 -60	30	BAR-23	B A R - 11	: BAR-2	12 0	10 1	6	0 0.08 0.	. 1	
(本是明)	1 - 3	30	BAR -23	BAR-II	. BAR-2	13 3	111 1	7	0 i 0.07 0.	.1	
《本発明》	1 -10	30	BAR-23	BAR-11	BAR-2	11 2	8 1 1	7	0 : 0.65 0.	.1	
《本発明》	I -15	30	BAR-23	BAR-II	BAR-2	12 0	9 0	6	0 ,0.06 0.	. 1	
(本発明)	1 - 30	30	BAR -23	BAR-II	BAR-2	10 j L	8 1	7	0 0.09 0.	٠.	
(本発明)	1 -60	30	BAR - 23	B A R -11	BAR-2	12 2	9 1	8 i	0 0.07 0.	. 1	
(本発明)	1 - 3	30	BAR-19	BAR-12	BAR-6	9 2	10 1	8	0 0.06 0.	-1	
《本発明》	1 - 10	30	BAR-19	B A R - 12	BAR-6	10 1	8 0	7	0 0.06 0.	. 1	
(本発明)	[-15	30	BAR-19	B A R - 12	BAR-6	12 3	9 L	8	0 0.07 0.	. 1	
(本是明)	1 -30	30 ·	BAR-19	B A R - 12	BAR-6	11 2	3 0	7	0 0.06 0.	. 1	
(本発明)	1 -60	30.	BAR-19	B A R - 12	BAR-6	10 1	8 1	. 8	0 0.06 0.		
(本発明)	1-3	. 30	BAR-25	B A R - 16	BAR-4	10 2	9 1	9	0 0.09 0.		
(本発明)	1-10	30	BAR-25	BAR-16	BAR-4	12 3	10 2	8	0 0.09 10.		
(本発明)	1 -15	30	BAR-25	B A R - 15	BAR-4	11 0	9 ; 0	1 9 1	0 10.08 0.	i.	
(本発明)	1 -30	30	BAR-25	BAR-16	BAR-4	10 1	8 0	8 1	0 0.08 0.	. 10	
(本是明)	1-60	30	BAR-25	BAR-16	BAR-4	11 0	1 8 1 0	7	0 i 0.07 l 0.	. 12	
(本発明)	63-1	30 .	BAR-26	BAR-17	BAR-1	10 2	9 1	9 1	0 0.06 0.		
(本発明)	1 - 75	80	BAR-27	BAR-17	BAR-1	12 3	8 0	1 6	0 0.07 0.		
《本是等》	1 -77	50	BAR-21	BAR-17	BAR-1	10 3	10 1	: 7 !	0 0.07 0.		
(本発明)	I -79	20	BAR-29	B A R - 17	BAR-I	10 i 2	. 8 0	1 8 1	0 0.08 0.		
(本発明)	1 - 80	30	BAR-30	BAR-17	BAR-1	10 . 3	8 0	7	0 0.07 0.		
(本発明)	1 -81	60	BAR-31	BAR-15	BAR-3	12 : 2	! 10 0	7	0.08 0.1		
(太空明)	1-81	. 60	BAR-33	B A R -15	BAR-3	12 1		! 7 !	0.08 0.		

上記の結果より、本発明のBAR化合物のみを含有した試料No.2は配銀性は優れるが、条件C。 Dともにカブリ液度が高いので貯ましくなく、又、本発明の抑制剤のみを含有した試料No.3はカブリは低いが配塩性が劣る。一方、本発明のBAR化合物と本発明の一般式(1)で変される化合物を併用した試料No.4~34においては、条件Cにおけるカブリを抑えているだけでなく、保存による条件Dにおいてもカブリの上昇を抑え、かつ脱級性も優れていることがわかる。

以上の結果から明らかなように、本発明により 段級性が良好で迅速処理が可能であり、かつカブ りの医彼されたハロゲン化級カラー写真感光材料 を提供することができた。

出順人 コニカ株式会社

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
□ OTHER.

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)